

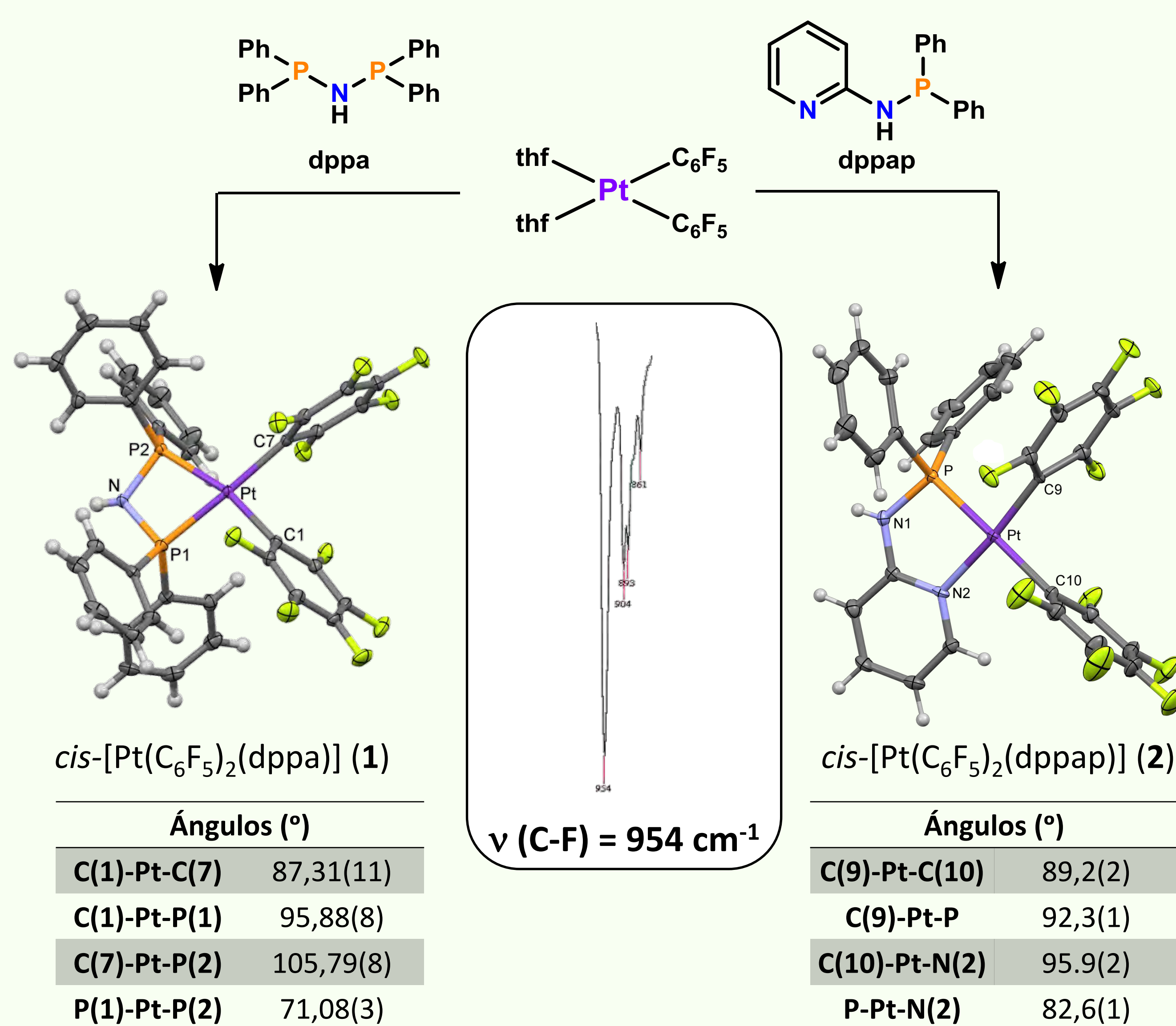
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PENTAFLUOROFENIL COMPLEJOS DE Pt(II) CON LIGANDOS N Y P DADORES. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN CON HALÓGENOS

Alberto Pérez-Bitrián, José María Casas, Antonio Martín

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza - CSIC, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España. E-mail: aperezbitrian@gmail.com

El desplazamiento de los ligandos thf del complejo *cis*-[Pt(C₆F₅)₂(thf)₂] por ligandos didentados conduce a complejos de estequiometría *cis*-[Pt(C₆F₅)₂(L^ΛL)]_n que pueden ser mono- (L^ΛL=1,8-naftiridina; n=1) o di-nucleares (L^ΛL=2-aminopiridina; n=2) en función de la flexibilidad del ligando o del espacio que sean capaces de generar para permitir la presencia de cuatro voluminosos grupos pentafluorofenilo enfrentados dos a dos.^[1]

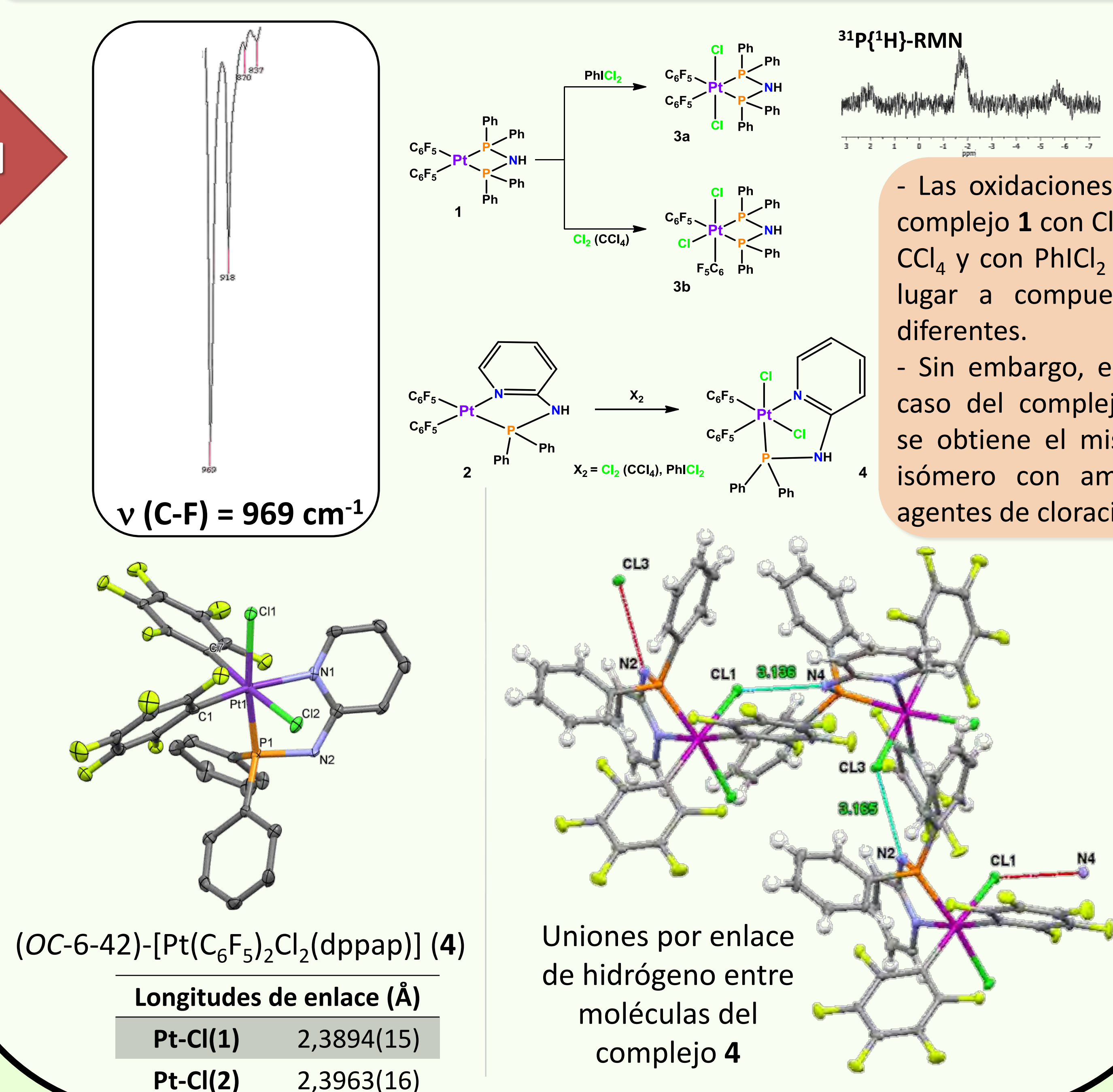
COMPLEJOS MONONUCLEARES DE Pt(II)



- La obtención de monocristales para su estudio por difracción de Rayos X es fundamental para establecer la nuclearidad de estos complejos.
- El anillo quelato de 4 miembros que forma la dppa está mucho más tensionado que el de 5 miembros de la dppap, y distorsiona más el entorno de coordinación planocuatado del Pt(II)

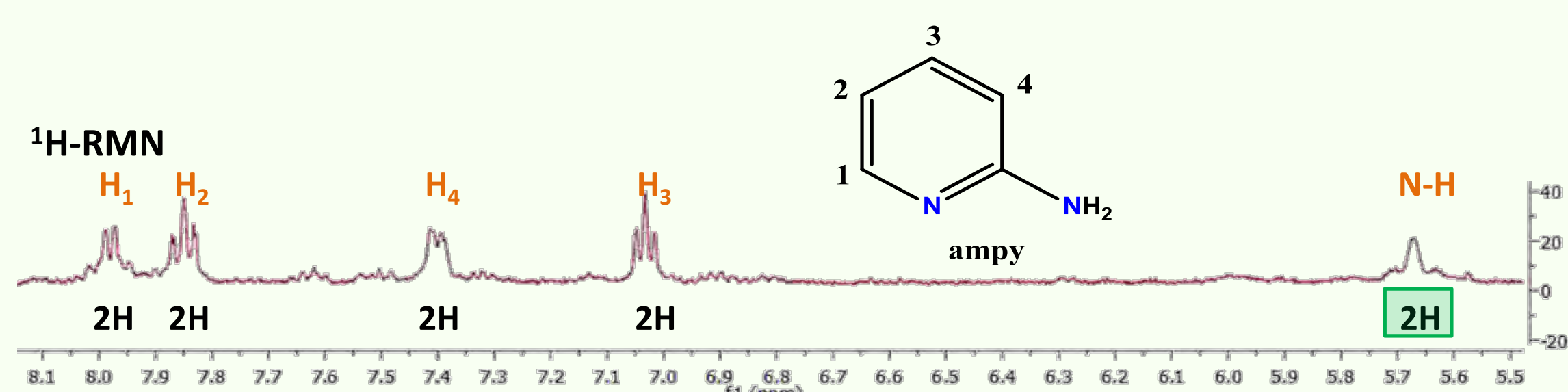
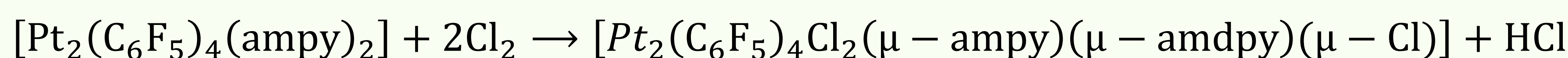
COMPLEJOS MONONUCLEARES DE Pt(IV)

Los complejos de estequiometría *cis*-[Pt(C₆F₅)₂(L^ΛL)]_n son susceptibles de ser oxidados con halógenos para dar lugar a complejos de platino (IV).^[2] Se ha comparado la acción de dos reactivos clorantes: una disolución de Cl₂ en CCl₄, y el compuesto interhalogenado PhICl₂.



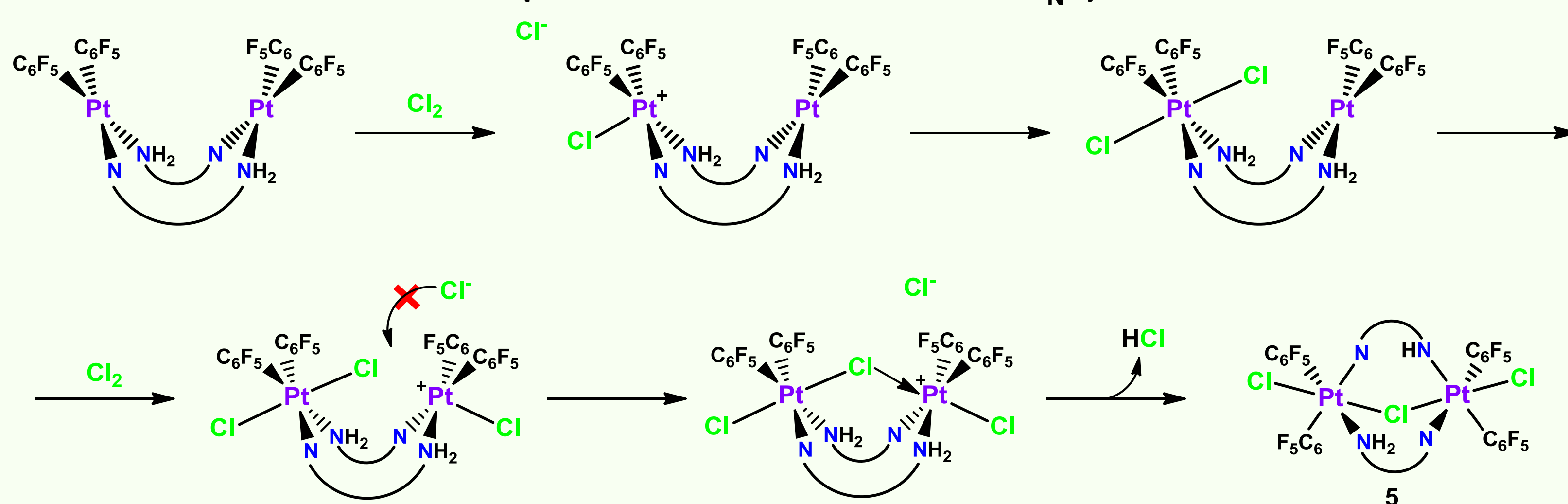
- Las oxidaciones del complejo 1 con Cl₂ en CCl₄ y con PhICl₂ dan lugar a compuestos diferentes.
- Sin embargo, en el caso del complejo 2 se obtiene el mismo isómero con ambos agentes de cloración.

PREPARACIÓN DE UN COMPLEJO DINUCLEAR DE Pt(IV)

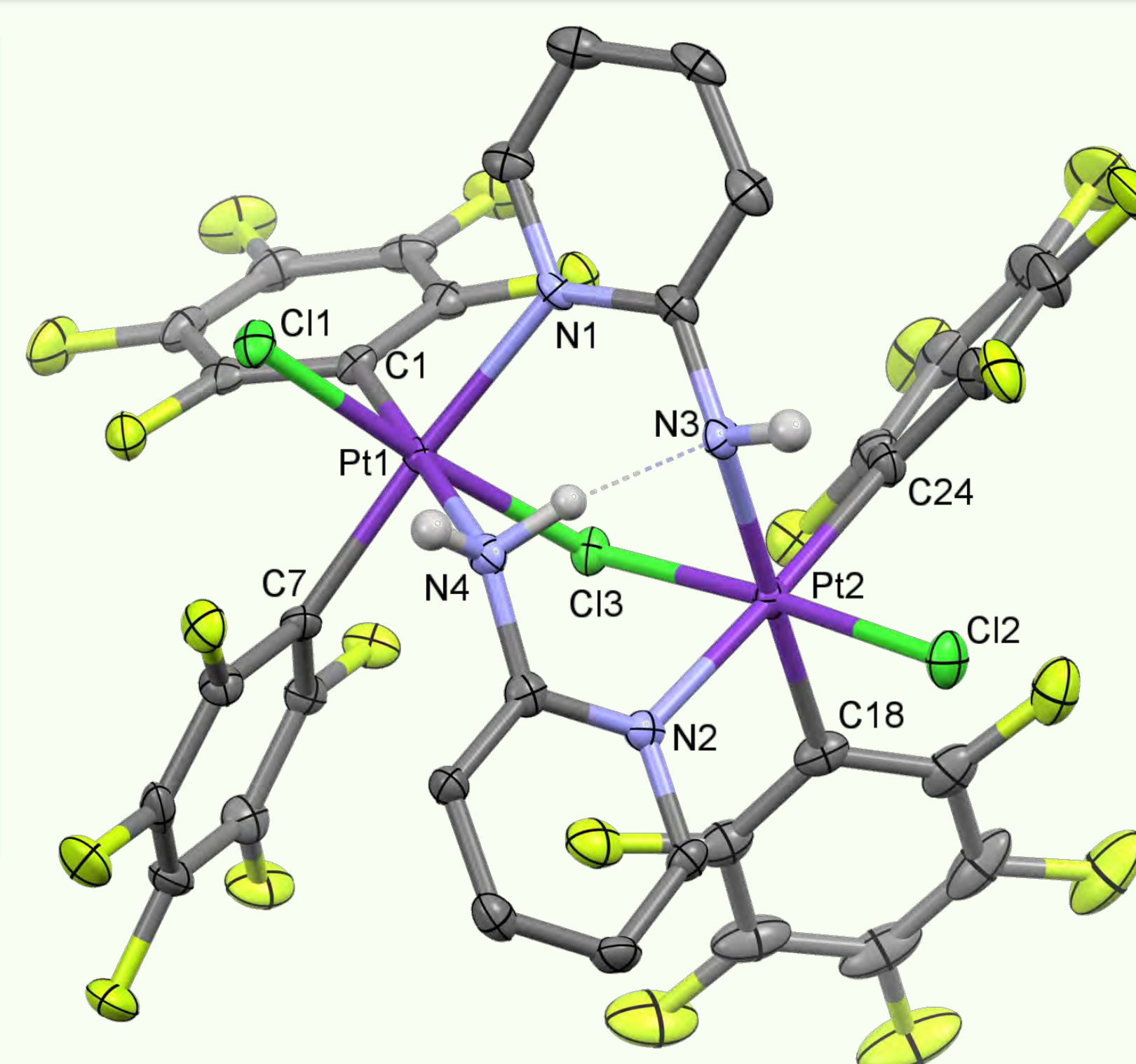


- En el hueco entre los dos platinos se coordina un único cloro puente que presenta valores de distancias Pt-Cl(puente) iguales a las Pt-Cl(terminal).
- La molécula presenta un enlace de hidrógeno intramolecular (1,705 Å). El hidrógeno implicado probablemente sufre un proceso de intercambio entre los nitrógenos N(3) y N(4), lo que justificaría que no aparezca en ¹H-RMN.

PROPUESTA DE MECANISMO (ADICIÓN OXIDANTE DE TIPO S_N2)



- El espacio entre los centros metálicos es reducido y no permite incorporar el cloruro en el segundo átomo de platino.^[3]
- El cloro presente en el hueco cede uno de sus pares de electrones libres al segundo platino.
- El cloruro abstrae uno de los hidrógenos amínicos formando HCl.



Longitudes de enlace (Å)	
Pt(1)-Cl(1)	2,2917(11)
Pt(1)-Cl(3)	2,2990(12)
Pt(2)-Cl(2)	2,2905(12)
Pt(2)-Cl(3)	2,2956(11)
Ángulos (°)	
Cl(1)-Pt(1)-Cl(3)	175,48(4)
Cl(2)-Pt(2)-Cl(3)	176,08(5)
Pt(2)-Cl(3)-Pt(1)	108,58(5)

[Pt₂(C₆F₅)₄Cl₂(μ-ampy)(μ-amdpy)(μ-Cl)] (5)

[1]. Casas, J. M.; Diosdado, B. E.; Forníes, J.; Martín, A.; Rueda, A. J. and Orpen, A. G. *Inorg. Chem.* 47, 8767-8775 (2008) y referencias.
[2]. Menjón, B.; Martínez-Salvador, S.; Gómez-Saso M. A.; Forníes, J.; Falvello L. R.; Martín A. and Tsipis, A. *Chem. Eur. J.* 15, 6371-6382 (2009) y referencias.
[3]. Kelly, M. E.; Gómez-Ruiz, S.; Kluge, R.; Merzweiler, K.; Steinborn, D.; Wagner, C. and Schmidt, H. *Inorg. Chim. Acta* 362, 1323-1332 (2009).